

Title	Development of Fused Porphyrins with Unpaired Electrons and/or Chirality( Abstract_要旨 )
Author(s)	Kato, Kenichi
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	2020-03-23
URL	<a href="https://doi.org/10.14989/doctor.k22272">https://doi.org/10.14989/doctor.k22272</a>
Right	学位規則第9条第2項により要約公開
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	none

( 続紙 1 )

京都大学	博 士（理 学）	氏名	加藤 研一
論文題目	Development of Fused Porphyrins with Unpaired Electrons and/or Chirality (不対電子や掌性を有する縮環ポルフィリンの創出)		
(論文内容の要旨)			
<p><math>\pi</math> 共役系は有機材料科学の中核を担う機能性ユニットである一方で、炭素原子を中心とする<math>sp^2</math>混成状態の第2周期典型元素から構成されるために、その多くが平面的で閉殻電子構造をとる。一般に対称性を破ることで新たな機能が付与されるため、掌性や不対電子を有する化合物が近年精力的に研究されている。炭素中心ラジカルは3価で非局在化したスピン密度分布を示すために強い相関を持った多機能性分子の構築に効果的であるが、酸素に対する安定性などに課題がある。本論文に先行する研究において申請者は、ジフェニルメタンとポルフィリンを縮環させることで極めて安定な中性ラジカルが得られることを見出している。ポルフィリンの優れたラジカル安定化能力を活用することで、開殻の多機能性分子へと広く展開できるのではないかと考え、博士後期課程において申請者は、<math>\pi</math> 共役断片とポルフィリンを縮環させる手法を拡張し、掌性を付与したラジカルや効果的に相関した複数スピン系の合成に取り組んだ。</p> <p>まず、キラル光学特性を併せ持つラジカル分子を目指してジフェニルメタンの2,2' 位に置換基を導入した化合物の合成を検討したが、目的化合物とともに予測されなかった転位化合物が得られることがわかった。そこで、ナフタレンに<math>\pi</math> 拡張した系に目標を変更して酸化的な縮環反応を用いた新たな合成ルートを開拓し、単一の目的化合物を得た。らせん型ラジカル構造と物性については、単結晶X線結晶構造解析、電子吸収スペクトル・電気化学・磁化率測定、理論計算を行い調査した。また、らせん型ラジカルに対してキラルカラムを用いた光学分割を適用し、1300 nm付近まで及ぶ円偏光二色性を観測した。</p> <p>次に、1炭素のメチルラジカルから拡張した4炭素のトリメチレンメタン(TMM)の安定化に取り組み、強く強磁性的に相互作用したジラジカル系の構築を行った。トリホルミルメタン等価体をC4構成ブロックとしてポルフィリンと縮環させることで目的のTMMジラジカルを合成し、その構造と物性を精査した。この分子は固体状態での保存と溶液状態での数時間程度の取り扱いが可能なほどには空気中でも安定であり、室温付近の熱エネルギーに比べて十分に大きな一重項-三重項ギャップを保持していた。</p> <p>さらに、スピン密度の非局在化が分子磁性の制御において果たす役割について理解を深めるため、ジフェニルメチル縮環ポルフィリンの等電子体にあたるアミニウムラジカルカチオンの二量体について磁性相互作用の調査を行なった。メタおよびパラフェニレンジアミンを縮環させたポルフィリン二量体は、芳香族求核置換反応と分子内C-Hアリアル化反応を用いて合成し、高い安定性を示すジカチオン種へと変換した。これらの分子内スピン間相互作用は、2つの窒素原子の位置関係に応じて強磁性・反強磁性的となり、パラ体においても明確な開殻性を持つことがわかった。</p> <p>この研究の過程でらせん状にねじれた異性体が生成することを見出しており、ベンゼン-1,3,5-トリアミンを用いた一段階の簡便な反応で二量体が選択的に合成できる条件へと最適化した。得られた二量体は、埋め込まれたアミン型窒素原子および有効なポルフィリン間相互作用によって大きく摂動を受けた光学・電気化学特性を示した。</p>			

(続紙 2 )

(論文審査の結果の要旨)

申請者はまず、ジフェニルメタンが縮環したポルフィリン炭素中心ラジカルを拡張することでキラル光学特性を併せ持つ安定な分子へと展開した。有機ラジカルは特異な磁気・電気化学・光学特性を示す材料として注目を集めており、安定な構造モチーフの新規開拓は重要な課題となっている。特に、キラルな螺旋 $\pi$ 共役系にスピンの非局在化した中性ラジカルの報告はわずか3例のみであり、そのいずれもが空气中で溶液として取り扱いえないことから、この研究で得られた分子の価値は非常に高い。また、ラジカルの半占有軌道が関与する遷移に起因して近赤外領域まで及ぶ円偏光二色性が発現したことも特筆すべき点である。

続いて申請者は、トリメチレンメタン(TMM)を3つのポルフィリンと縮環させることで、TMMの電子構造・分子内強磁性相互作用と分子の安定性を両立した系を構築した。TMMは極低温状態以外では非常に反応性が高く、従来のTMM構造を有する安定な分子はTMM末端のメチレンをベンゼン環に組み込んだ分子群に限定されていた。このような構造上の特徴を持たない類縁体は空気に不安定であったことから、合成されたTMMの高い安定性はポルフィリンの優れたラジカル安定化能力を示す結果として重要である。また、350 K付近まで磁化率と温度の積が減少しない安定なジラジカルは希少であり、この点からも興味深い。

さらに申請者は、メタおよびパラフェニレンジアミンやベンゼン-1,3,5-トリアミンが縮環したポルフィリン二量体を合成し、縮環 $\pi$ 共役系にドーブされたアミン型窒素原子や2つのポルフィリン間の相互作用による摂動を強く受けた物性を明らかにしている。加えて、安定なジカチオン種への誘導化とその磁気測定から、分子構造と磁性の関係性について調査している。特に、通常は閉殻化合物のパラフェニレンジアミンのジカチオン種の潜在的な開殻性を引き出すために、炭素-窒素結合をねじる、2つの窒素原子を隔てるスペーサーをより長いものに変更するといった従来の手法に加えて、周辺部へのスピン密度の非局在化を活用できるという知見は重要性が高い。

以上のように申請者は、優れたラジカル安定化能力を有するポルフィリンと $\pi$ 共役系ユニットを縮環させることによって新規な機能性分子の構築に取り組んだ。これらの研究では、他の分子群では達成の困難な希少性の高い性質を持つ化合物が創出された。また、主に安定性の向上に焦点を当てた従来の研究例と異なり、縮環 $\pi$ 共役系の分子設計を通じて、スピン密度分布と分子磁性を制御した点にも意義があり、非局在型ラジカルを含む今後の機能性分子の構築にとっても重要な成果である。よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和2年1月14日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： 年 月 日以降